

100/574219  
IP20 Rec'd PCT/PTO 31 MAR 2006

### Wässrige Antitranspirant Formulierung

Die Erfindung betrifft eine wässrige kosmetische Antitranspirant Formulierung mit erhöhter Antitranspirant Wirksamkeit.

5

Vor allem aus ästhetischen Gründen werden transparente und transluzente Produkte von vielen Verbrauchern bevorzugt. Transparente Formulierungen kommen so z. B. häufig als Deo oder Antitranspirant (AT) zum Einsatz. Diese lassen sich heutzutage durch folgende Technologien realisieren:

10

1. wässrig-alkoholische Formulierungen
2. Wasser-in-Silikon-Emulsionen
3. Mikro-Emulsionen

- 15 Die wässrig alkoholischen Deo- und AT-Formulierungen basieren zumeist auf Wasser und Alkohol als Medium, Deo- und Antitranspirantmittel als Wirkstoffe sowie Parfüm, Löslichkeitsvermittler und Verdicker (zumeist auf Kohlenhydratbasis) als zusätzliche Agenzien. Sie werden vom Verbraucher als frisch und kühlend empfunden, sind aber gleichzeitig mit einer ganzen Reihe an Nachteilen behaftet. So ist beispielsweise die
- 20 Applikation vor allem auf frisch rasierter Haut durch den Alkoholgehalt mit Unverträglichkeiten verbunden. Ein weiterer großer Nachteil ist die Tatsache, dass in derartige Systeme keine größeren Ölmengen eingearbeitet werden können. Durch den für eine hocheffektive Wirkleistung erforderlichen hohen Gehalt an Antitranspirantsalz verbleibt nach der Applikation auf der Haut ein weißer Rückstand, der vom Verbraucher
- 25 als überaus störend empfunden wird. Durch die technologisch bedingte Abwesenheit einer ausreichend großen Ölphase kann dieser allerdings nicht kaschiert werden. Darüber hinaus führt die Verwendung von Kohlenhydrat-Verdickern zu einer hohen Klebrigkeit des Produktes nach dem Verdunsten des Alkohols.

- 30 Wasser-in-Silikon-Emulsionen gehören zur Gruppe der Wasser-in-Öl-Emulsionen. Die Wasserphase, enthaltend Ethanol oder mehrwertige Alkohole wie beispielsweise Propylen Glycol und wasserlösliche Wirkstoffe wie AT-Mittel und/oder Deowirker, nimmt etwa 75-90% der Formulierung ein. Die Ölphase besteht aus einem flüchtigem und einem nicht-flüchtigen Silikonöl sowie einem Silikonemulgator.

Die Transparenz von Wasser-in-Silikon-Emulsionen basiert auf Angleichung der Brechungsindices beider Phasen. Nachteilig ist, dass schon eine z.B. durch Verdunstung bedingte Abweichung der Indices um 0,0004 zu Eintrübungen führt. WO 98/32418 und WO 92/05767 beschreiben derartige Deo- bzw. AT-Formulierungen auf W/Si-Emulsionsbasis.

Ein Ansatz zur Lösung der geschilderten Nachteile ist durch kosmetisch ansprechende alkoholfreie und transparente Produkte möglich geworden, die auf so genannten Mikroemulsionen basieren. Diese haben den großen Vorteil, dass man auch größere Mengen an verschiedenen Ölen - mit all den beschriebenen positiven Effekten für den Verbraucher - stabil einarbeiten kann. Formulierungen dieser Art sind prinzipiell mittels Phaseninversionstemperatur-Technologie (PIT) oder Hochdruckhomogenisierung zugänglich. Die notwendige Stabilität des Emulgatorsystems gegenüber hohen Konzentrationen an Antitranspirantsalzen stellt jedoch hohe Anforderungen an die Formulierungskunst des Produktentwicklers.

WO 98/15255 beschreibt Mikroemulsionen. Nachteilig ist jedoch auch bei diesen Formulierungen ein durch den Verdicker bedingtes klebriges Hautgefühl und eine fehlende Fließgrenze.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine kosmetische Zubereitung bereit zu stellen, die den Stand der Technik bereichert und deren Nachteile vermeiden hilft.

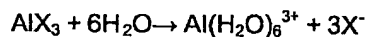
Insbesondere ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine kosmetische Formulierungen bereit zu stellen, die transparent ist und sich durch eine minimierte Klebrigkeit auszeichnet. Insbesondere bestand die Aufgabe darin eine Antitranspirantformulierung bereit zu stellen, die transparent ist und keinerlei Eintrübung aufweist, die sich durch eine minimierte Klebrigkeit auszeichnet und die eine definierte Fließgrenze zur optimierten Ausbringung und Applikation besitzt.

Zur Erhöhung der Antitranspirantwirksamkeit ist es üblich, die Menge an Antitranspirantwirkstoff, wie beispielsweise Aluminiumchlorohydrate ACH, zu erhöhen. Des weiteren sind sog. aktivierte Aluminiumchlorohydrate (AACH) als Antitranspirant-Wirkstoffe mit erhöhter Wirksamkeit bekannt, z.B. EP 925783 oder in der Literatur – Antitranspirants and Deodorants, 2nd Edition, Cosmetic and Technology Science, Vol. 20, 1999.

Problem dabei ist aber, dass die Antitranspirant Wirksamkeit durch eine Erhöhung der Wirkstoffmenge nur begrenzt möglich ist, da sich ab einem Anteil von ca. 15 Gew.% des AT-Wirkstoffes eine Sättigung der Wirksamkeit einstellt und zudem Nachteile wie weiße Rückstände und unangenehmes Hautgefühl verstärkt werden.

5 Dazu einige chemische Grundlagen:

Löst man Aluminiumsalz  $AlX_3$  einer starken Säure (z.B.  $AlCl_3$ ) in Wasser, so bildet sich gemäß der Reaktion:



das oktaedrisch gebaute Hexaaquaaluminium-Ion  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ , das als schwache

10 Kationensäure wirkt.

Als Folge der Säurewirkung unterliegen diese der Hydrolyse und können sukzessiv bis zum Hexahydroxoaluminat-Ion  $[Al(OH)_6]^{3+}$  deprotoniert werden.

Abhängig vom pH-Wert und der Konzentration von Aluminiumionen bilden sich  
15 dreidimensionale Strukturen durch Verbrückung mit Hydroxidionen und Sauerstoffatomen aus. Diese Vorgänge, bei denen Verbrückungen von Elementatomen mit Hydroxidionen erfolgen, werden Olation genannt und bei Verbrückungen mit Oxid-Ionen spricht man von den Oxolationen.

Beide Reaktionen gehören zu der Gruppe der Kondensationsreaktionen.

20 Die in wässrigen Aluminiumsalzlösungen vorliegenden mehrkernigen Aluminium-Kationen  $[Al_m(OH)_n(H_2O)_o]^{p+}$  zählen zur Gruppe der Isopolyoxo-Kationen.

Um eine erhöhte Antitranspirant Wirksamkeit klassischer Aluminiumchlorohydrat (ACH)-  
Lösungen zu erreichen, werden diese abhängig von Konzentration, Temperatur und  
25 Druck thermisch behandelt und die resultierenden Lösungen werden mittels Sprühtrocknung getrocknet.

Damit wird erreicht, dass eine erhöhte Menge an kleineren Molekülgrößen stabil vorliegt. Diese als Antitranspirant wirksame aktivierten Aluminium-komplexsalze (AACH) zerfallen aber in Wasser in ihren ursprünglichen Gleichgewichtszustand zurück,  
30 so dass in wässrigen Zubereitungen eine erhöhte Wirksamkeit verloren geht.

Ein Einsatz dieser aktivierten ACH-Typen (AACH) macht bislang daher nur in nicht-wässrigen Systemen einen Sinn, da sonst eine Rückbildung zu der Molekülgrößenverteilung, wie sie in klassischen ACH-Lösungen vorkommt, möglich ist, wie beispielsweise in dem Artikel von A. H. Rosenberg – Antitranspirant Technology,  
35 SÖFW-Journal, 128 (4) 2000, beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher eine wässrige Zubereitung zur Verfügung zu stellen, die eine erhöhte Antitranspirant Wirksamkeit ohne die dargestellten Nachteile aufweist. Insbesondere ist es daher die Aufgabe wässrige kosmetische Zubereitungen bereit zu stellen, die trotz des Wassergehaltes eine erhöhte Antitranspirant Wirksamkeit durch den Zusatz von aktivierten Aluminiumkomplexsalzen aufweisen.

Gelöst wird das Bündel an Aufgaben durch eine kosmetische Formulierung entsprechend Anspruch 1. Gegenstand der Unteransprüche sind vorteilhafte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Zubereitung. Des weiteren umfasst die Erfindung die Verwendung derartiger Zubereitungen.

Es war überraschend und für den Fachmann nicht vorauszusehen, dass eine kosmetische Formulierung umfassend mindestens eine als Antitranspirant wirksame aktivierte Aluminiumverbindung, mindestens eine  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure und Wasser die Bereitstellung einer transparenten und wenig klebrigen kosmetischen Antitranspirantzubereitung ermöglicht.

Durch die Kombination von als Antitranspirant wirksamen aktivierten Aluminiumverbindungen, insbesondere aktiviertes Aluminiumchlorohydrat (AACH) und zumindest einer  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure, bevorzugt Mandelsäure, lassen sich wässrige, bevorzugt auch transparente kosmetische Zubereitungen herstellen.

Vorteilhaft weisen diese Zubereitungen keinerlei objektiv als auch subjektiv empfundene Klebrigkeit auf.

Als Antitranspirantwirkstoff lassen sich vorteilhaft aktivierte saure Aluminium- und/oder Aluminium/Zirkoniumsalze in wässriger Lösung einarbeiten. Hierbei beziehen sich die beschriebenen Konzentrationsbereiche auf die so genannten Aktivgehalte der Antitranspirant-Komplexe: bei den Aluminium-Verbindungen auf wasserfreie Komplexe, bei den Aluminium/Zirkonium-Verbindungen auf wasser- und pufferfreie Komplexe. Als Puffer wird hier üblicherweise Glycin verwendet.

30

Die nachfolgende Auflistung vorteilhaft einzusetzender Antitranspirant-Wirker soll in keiner Weise einschränkend sein:

Aluminium-Salze (der empirischen Summenformel  $[\text{Al}_2(\text{OH})_m\text{Cl}_n]$ , wobei  $m+n=6$ ):

- aktiviertes Aluminiumchlorhydrat  $[\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}] \times \text{H}_2\text{O}$   
Aktivierte Al-Komplexe: Reach 501 (Reheis), Aloxicol 51L
- 5 - aktiviertes Aluminiumsesquichlorhydrat  $[\text{Al}_2(\text{OH})_{4,5}\text{Cl}_{1,5}] \times \text{H}_2\text{O}$   
Aktivierte Al-Komplexe: Reach 301 (Reheis)

Aluminium-Zirkonium-Salze:

- Aluminium/Zirkonium Trichlorhydrat Glycin  $[\text{Al}_4\text{Zr}(\text{OH})_{13}\text{Cl}_3] \times \text{H}_2\text{O} \times \text{Gly}$   
10 Standard Al/Zr-Komplexe: Rezal 33GC (Reheis), AZG-7164 (Summit)
- Aluminium/Zirkonium Tetrachlorhydrat Glycin  $[\text{Al}_4\text{Zr}(\text{OH})_{12}\text{Cl}_4] \times \text{H}_2\text{O} \times \text{Gly}$   
Standard Al/Zr-Komplexe: Rezal 36, Rezal 36G, Rezal 36 GC (Reheis), AZG-368  
(Summit), Zirkonal L435G (Giulini), Westchlor ZR 35 BX5, Westchlor ZR 41  
(Westwood Chemicals)
- 15 - Aluminium/Zirkonium Pentachlorhydrat Glycin  $[\text{Al}_8\text{Zr}(\text{OH})_{23}\text{Cl}_5] \times \text{H}_2\text{O} \times \text{Gly}$   
Standard Al/Zr-Komplexe: Rezal 67 (Reheis), Zirkonal L540, Zirkonal L530 PG  
(Giulini), Westchlor ZR 80B (Westwood Chemicals)
- Aluminium/Zirkonium Octachlorhydrat Glycin  $[\text{Al}_8\text{Zr}(\text{OH})_{20}\text{Cl}_8] \times \text{H}_2\text{O} \times \text{Gly}$ :  
Westchlor ZR 82B
- 20 - Reach AZP - 908 SUF activated Aluminum Zirkonium Tetrachlorhydrat Gly
- Reach AZZ - 902 SUF activated Aluminum Zirkonium Trichlorhydrat Gly

Ebenso vorteilhaft können aber auch Glycin-freie Aluminium/Zirkonium-Salze eingesetzt werden.

25

Die Antitranspirant-Wirkstoffe werden in den erfindungsgemäßen Formulierungen in einer Menge von 1 bis 35 Gew.%, vorzugsweise von 1 bis 20 Gew. %, eingesetzt.

Zusätzlich ist selbstverständlich möglich weitere nicht aktivierte Antitranspirant  
30 Wirkstoffe und/oder Deodorantien zu zusetzen.

Die aktivierten Aluminium-Komplexsalze (AACH) zerfallen bekannter Weise in Wasser in ihren ursprünglichen Gleichgewichtszustand zurück, so dass in wässrigen Zubereitungen eine erhöhte Wirksamkeit verloren geht.

Ein Einsatz der aktivierten ACH-Typen (AACH) macht bislang daher nur in nicht-wässrigen Systemen einen Sinn, da sonst eine Rückbildung zu der Molekülgrößenverteilung, wie sie in klassischen ACH-Lösungen vorkommt, möglich ist.

- 5 Durch den Zusatz an  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure, insbesondere Mandelsäure, wird nun überraschenderweise diese Rückbildung vermieden.

Es wird vermutet, dass eine Komplexbildung, beispielsweise AACH-Mandelsäure, die Ursache für diesen Effekt darstellt.

- 10 So könnte die Bildung eines Chelat-Komplex durch Aluminium mit der  $\alpha$ -Hydroxygruppe und der Säurehydroxygruppe der Mandelsäure unter Freisetzung von Protonen erfolgen. Dieser Komplex ist sehr stabil. Außerdem erklärt die Bindung an diesen beiden Hydroxygruppen, warum bei der Mandelsäure eine erfindungsgemäße Gelierung zu beobachten war.

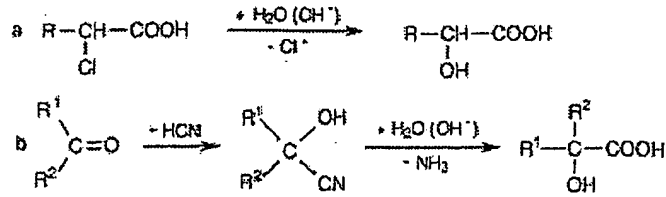
- 15 Zudem können die Phenylreste der Mandelsäure sich über die van-der-Waals-Kräfte aneinander und somit zu einem Gerüst zusammenlagern.

Weiterhin könnten die freigesetzten Protonen den Al-Komplex aufbrechen, wodurch es zur Einlagerung von Wasser in den helixartigen Strukturen des AACH kommen kann.

- 20 Entscheidend ist, dass durch die Kombination aus  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure, insbesondere Mandelsäure, und aktivierten ACH in wässrigen Medien keinerlei Destruktion der Aktivierung zu beobachten ist.

- 25 Als  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure werden organische Säuren bezeichnet, die neben der oder den COOH-Gruppen, eine oder mehrere OH-Gruppen in  $\alpha$ -Stellung zu einer der Carboxylfunktionen enthalten. Die Hydroxysäuren haben daher die Eigenschaften von Carbonsäuren und Alkoholen bzw. Phenolen zugleich. Unter den Hydroxysäuren finden sich einige Naturstoffe, wie Mandel-, Milch-, Äpfel-, Wein- u. a. Fruchtsäuren. Erfindungsgemäß sind alle in Kosmetika einsetzbaren Hydroxysäuren hiermit offenbart.

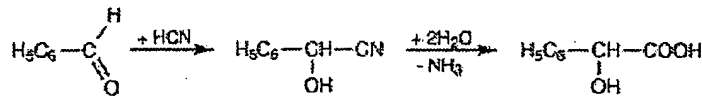
- 30 Die Herstellung der Hydroxysäuren erfolgt beispielsweise neben der enzymatischen Fermentation, die für eine Reihe der natürlich vorkommenden Hydroxysäuren angewendet werden (z. B. für Milchsäure mit Hilfe von *Lactobacillus delbrueckii*), durch nucleophile Substitution von  $\alpha$ -Halogen-carbonsäuren mit Hydroxyl-Ionen oder aus Carbonyl-Verbindungen über Cyanhydrine (s. Abbildung 1).

Abbildung 1 – Herstellung von  $\alpha$ -Hydroxysäuren

Besonders bevorzugt ist die Hydroxyphenylelessigsäure oder auch Phenylglykolsäure mit der Formel  $\text{H}_5\text{C}_6-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ ;  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ , bekannt unter dem Namen Mandelsäure.

- 5 Die Mandelsäure ist gut löslich in Wasser, Alkohol, Ether u. 2-Propanol. Synthetisch erhält man die ( $\pm$ )-Mandelsäure aus Benzaldehyd und Blausäure über das  $\alpha$ -Hydroxynitril (Cyanohydrin) und dessen saure Hydrolyse entsprechend Abbildung 2:

Abbildung 2: Herstellung Mandelsäure



- 10 Mittels der  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren, insbesondere der Mandelsäure, läßt sich überraschenderweise eine AT-Zubereitung herstellen, die die geforderten Eigenschaften, wie Beibehaltung des aktivierten Zustands, erhöhte Wirksamkeit, Transparenz und geringe Klebrigkeit und darüber hinaus auch die Einstellung einer bestimmten Fließgrenze der Zubereitung ermöglicht. Des weiteren zieht die
- 15 erfindungsgemäße Formulierung sehr schnell ohne Rückstände zu hinterlassen in die Haut ein.

Die Fließgrenze oder Fließpunkt ist eine Bezeichnung für die kleinste Schubspannung, oberhalb derer ein plastischer Stoff sich rheologisch wie eine Flüssigkeit verhält (DIN 1342-1: 1983-10). Die Bestimmung der Fließgrenze erfolgt durch Aufnahme einer

20 Fließkurve (DIN 53019: 1980-05; DIN 53214: 1982-02). Der erhaltene Wert hängt stark von der Zeitskala (Belastungsrate) ab, die der Messung zugrunde liegt. Dies ist unabhängig davon, ob die Messung mit einem schubspannungs- oder drehzahlgesteuerten Viskosimeter erfolgt. Kurze Zeitskalen (schnelle Belastungen) ergeben in der Regel höhere Werte für die Fließgrenze. Eine zu hohe Fließgrenze kann

Ursache von Verlaufstörungen sein. Andererseits lässt sich mit geeignet bemessener Fließgrenze die Neigung der flüssigen Formulierung zum Abfließen unterdrücken.

Die erfindungsgemäße Zubereitung liegt daher vorteilhaft als Gel- bzw. Hydrogel vor und weist eine Fließgrenze auf, wodurch die Ausbringung und Applikation gegenüber den Zubereitungen aus dem Stand der Technik verbessert ist.

Die erfindungsgemäße Kombination aus AT-Wirkstoff,  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure, insbesondere Mandelsäure, und Wasser ermöglicht über einen einzigartigen Verdickungsmechanismus die Herstellung einer transparenten kosmetischen Zubereitung. Der Anwender hat somit erstmalig eine wasserklare und dennoch überaus wirksame Zubereitung zur Hand. Die erfindungsgemäße Zubereitung ist in Gelform bequem zu applizieren und weist ein angenehmes Hautgefühl aufgrund der fehlenden Klebrigkeit auf.

Mittels der  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren, insbesondere der Mandelsäure, und dem AT-Wirkstoff – aktiviertes Aluminium-Salz - lässt sich überraschenderweise ein Hydrogel herstellen, das die geforderten Eigenschaften, wie Transparenz und geringe Klebrigkeit aufweist. Darüber hinaus zieht die erfindungsgemäße Formulierung sehr schnell ohne Rückstände zu hinterlassen in die Haut ein. Tabelle 1 zeigt den Vergleich verschiedener transparenter Formulierungen in einem Sensorik-Research-Panel, bestehend aus 8 geschulten Prüfern. Dazu wurden die Proben in definierter Menge auf die Haut aufgetragen und anhand einer Bewertungsskala bewertet (1 = nicht klebrig; 10 = stark klebrig).

Tabelle 1

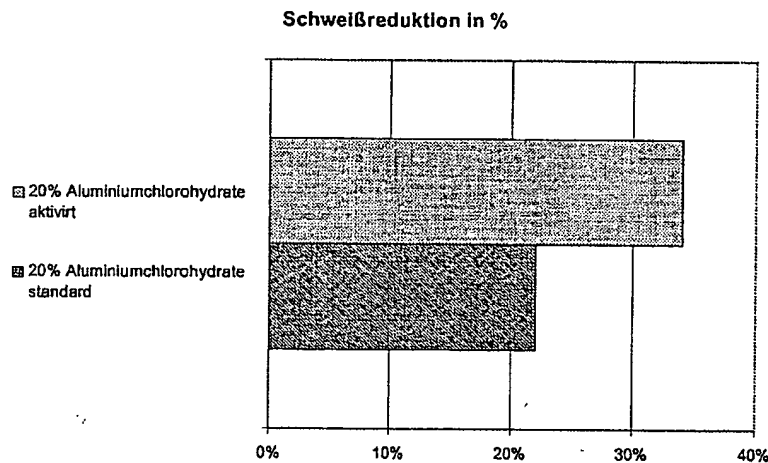
	erfindungs- gemäßes Beispiel	Vergleichsbeispiele		
	Transparentes Hydrogel	Nano- emulsion	Wasser-in- Silikon-Emulsion	Wässrig- alkoholische Formulierung
Einzugsvermögen in Sekunden	95	179	153	106
Klebrigkeit Skala von 1-10	3,4	5,2	6,5	5,3



Tabelle 2:

Als besonders vorteilhaft hat sich eine Kombination aus Mandelsäure und aktiviertem Aluminium Chlorohydrat gezeigt, wobei das Verhältnis Aluminium Chlorohydrat zu Mandelsäure 15:1 bis 1:1, bevorzugt 12:1 bis 2:1, insbesondere 10:1 bis 2,5:1.

Der Nachweis, dass aktiviertes ACH gegenüber nicht aktiviertem ACH eine bessere Antitranspirant Wirkung aufweist ist bekannt, wie auch das nachstehende Diagramm erläutert.



Die bislang bekannten Tests liefen aber nur in wasserfreien Formeln, da bislang davon ausgegangen wurde, dass das AACH in wässrigen Formeln nicht stabil ist.

Somit ist die dargestellte Antitranspirant Wirkung, Schweißreduktion, der erfindungsgemäß wässrigen Zubereitungen mit denjenigen Zubereitungen vergleichbar, die AACH in nicht wässrigem Milieu enthalten.

Neben den Hydrogelen oder wässrigen Zubereitungen kann es sich bei den erfindungsgemäßen Zubereitungen auch um emulsionsbasierende Zubereitungen handeln.

Vorteilhaft basiert die erfindungsgemäße Zubereitung auf Mikroemulsionen, bevorzugt sind O/W-Mikroemulsionen, insbesondere Mikroemulsionsgelen wie sie in der WO

9815255 und WO 9628132 beansprucht werden, die darin getroffenen Offenbarungen gehören hiermit explizit zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung.

Die kosmetische Formulierung ist demnach bevorzugt auf Basis von Mikroemulsionsgelen, die a) auf Mikroemulsionen vom Typ Öl-in-Wasser beruhen, welche umfassen

- 5       - eine Ölphase, welche im wesentlichen aus schwerflüchtigen Bestandteilen zusammengesetzt ist, und eine Wasserphase
- enthaltend:
- einen oder mehrere polyethoxylierte O/W-Emulgatoren und/oder
- einen oder mehrere polypropoxylierte O/W-Emulgatoren und/oder
- 10       - einen oder mehrere polyethoxylierte und polypropoxylierte O/W-Emulgatoren;
- gewünschtenfalls ferner enthaltend einen oder mehrere W/O-Emulgatoren
- einen Emulgatorgehalt kleiner als 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion, aufweisend,
- erhältlich auf die Weise, dass ein Gemisch aus den Grundkomponenten, um-
- 15       fassend Wasserphase, Ölphase, einen oder mehrere der erfindungsgemäßen O/W-Emulgatoren, gewünschtenfalls einen oder mehrere W/O-Emulgatoren, sowie gewünschtenfalls weitere Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe auf eine Temperatur innerhalb oder oberhalb des Phaseninversionstemperaturbereiches bringt, und hernach auf Raumtemperatur abkühlt,
- 20       (b) bei welcher die Tröpfchen der diskontinuierlichen Ölphase durch eine oder mehrere Vernetzersubstanzen miteinander verbunden sind, deren Moleküle sich durch mindestens einen hydrophilen Bereich auszeichnen, welcher eine Ausdehnung aufweist, die geeignet ist, den Abstand der Mikroemulsionströpfchen untereinander zu überbrücken, und durch mindestens einen hydrophoben
- 25       Bereich, welcher mit den Mikroemulsionströpfchen in hydrophobe Wechselwirkung zu treten vermag.

Allerdings problematisch an den in der WO 9815255 und WO 9628132 beschriebenen Mikroemulsionen ist, dass eine definierte Fließgrenze nicht einstellbar war. Diese

30 Aufgabe ist durch die vorliegende Erfindung ebenfalls gelöst worden.

In einfachen Emulsionen liegen in der einen Phase feindisperse, von einer Emulgatorhülle umschlossene Tröpfchen der zweiten Phase (Wassertröpfchen in W/O- oder Lipidvesikel in O/W-Emulsionen) vor. Die Tröpfchendurchmesser der gewöhnlichen Emulsionen liegen im Bereich von ca 1 µm bis ca. 50 µm. Solche „Makroemulsionen“ sind,

ohne weitere färbende Zusätze, milchig weiß gefärbt und opak. Feinere „Makroemulsionen“, deren Tröpfchendurchmesser im Bereich von ca.  $10^{-1}$   $\mu\text{m}$  bis ca. 1  $\mu\text{m}$  liegen, sind, wiederum ohne färbende Zusätze, bläulich weiß gefärbt und undurchsichtig.

- 5 Mizellaren und molekularen Lösungen mit Partikeldurchmessern kleiner als ca.  $10^{-2}$   $\mu\text{m}$ , ist vorbehalten, klar und transparent zu erscheinen.
- Der Tröpfchendurchmesser von transparenten bzw. transluzenten Mikroemulsionen dagegen liegt im Bereich von etwa  $10^{-2}$   $\mu\text{m}$  bis etwa  $10^{-1}$   $\mu\text{m}$ . Solche Mikroemulsionen sind meist niedrigviskos. Die Viskosität vieler Mikroemulsionen vom O/W-Typ ist vergleichbar mit der des Wassers. Die Viskosität dieser Mikroemulsionen kann mit Hilfe
- 10 von Assoziativverdickern erhöht werden, so dass dann viskose Gele vorliegen.
- Die erfindungsgemäße Zubereitung liegt weiterhin vorteilhaft als Gel vor und weist eine Fließgrenze auf, wodurch die Ausbringung und Applikation gegenüber den Zubereitungen aus dem Stand der Technik verbessert ist.
- 15 Als Emulgatoren werden neben den aus dem Stand der Technik bekannten insbesondere Fettalkoholethoxylate wie beispielsweise Polyethylenglycol(16)stearylether, Fettsäureethoxylate wie beispielsweise Polyethylenglycol(14)stearat, Polyethylenglycolglycerinfettsäureester wie beispielsweise Polyethylenglycol(15)glyceryllaurat sowie als W/O-Emulgator beispielsweise
- 20 Glycerylmonostearate verwendet.
- Die Ölphase besteht vorzugsweise aus Estern aus gesättigten und ungesättigten, verzweigten und unverzweigten Alkancarbonsäuren oder Alkoholen mit Kettenlängen von 12-25 C-Atomen, wie beispielsweise Octyldodecanol.
- 25 Die erfindungsgemäße Kombination aus aktiviertem AT-Wirkstoff, Mandelsäure und Mikroemulsion, bevorzugt die in der WO 9815255 und WO 9628132 offenbarten Mikroemulsionen, ermöglicht über einen einzigartigen Verdickungsmechanismus die Herstellung einer transparenten kosmetischen Zubereitung. Der Anwender hat somit erstmalig eine wasserklare und dennoch überaus wirksame Zubereitung zur Hand. Die
- 30 erfindungsgemäße Zubereitung ist in Gelform bequem zu applizieren und weist ein angenehmes Hautgefühl aufgrund der fehlenden Klebrigkeit auf.
- Durch die Kombination von aktivierten Antitranspirantwirkstoffen und Mandelsäure in O/W-Mikroemulsionen lassen sich transparente kosmetische Formulierungen herstellen, die verminderte bzw. keinerlei objektiv als auch subjektiv empfundene

Klebrigkeit aufweisen und vor allem Zubereitungen, die keinerlei Einbussen des Aktivitätsverlustes aufzeigen.

	Mikroemulsion mit Mandelsäure	Mikroemulsion mit Assoziativverdicker
Einzugsvermögen in Sekunden	123	149
Klebrigkeit Skala von 1-10	4,1	5,5

Vorteilhaft können erfindungsgemäßen Zubereitungen Desodorantien zugesetzt werden. Den üblichen kosmetischen Desodorantien liegen unterschiedliche Wirkprinzipien zugrunde.

- 10 Durch die Verwendung antimikrobieller Stoffe in kosmetischen Desodorantien kann die Bakterienflora auf der Haut reduziert werden. Dabei sollten im Idealfalle nur die Geruch verursachenden Mikroorganismen wirksam reduziert werden. Der Schweißfluss selbst wird dadurch nicht beeinflusst, im Idealfalle wird nur die mikrobielle Zersetzung des Schweißes zeitweilig gestoppt. Auch die Kombination von Adstringentien mit antimikro-
- 15 biell wirksamen Stoffen in ein und derselben Zusammensetzung ist gebräuchlich.

- Alle für Desodorantien gängigen Wirkstoffe können vorteilhaft genutzt werden, beispielsweise Geruchsüberdecker wie die gängigen Parfümbestandteile, Geruchsabsorber, beispielsweise die in der DE 40 09 347 beschriebenen Schichtsilikate, von diesen insbesondere Montmorillonit, Kaolinit, Illit, Beidellit, Nontronit, Saponit, Hectorit, 20 Bentonit, Smectit, ferner beispielsweise Zinksalze der Ricinolsäure. Keimhemmende Mittel sind ebenfalls geeignet, in die erfindungsgemäßen Zubereitungen eingearbeitet zu werden. Vorteilhafte Substanzen sind zum Beispiel 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Irgasan), 1,6-Di-(4-chlorphenylbiguanido)-hexan (Chlorhexidin), 3,4,4'-Trichlorcarbanilid, quaternäre Ammoniumverbindungen, Nelkenöl, Minzöl, 25 Thymianöl, Triethylcitrat, Famesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol) sowie die in den DE 37 40 186, DE 39 38 140, DE 42 04 321, DE 42 29 707, DE 42 29 737, DE 42 37 081, DE 43 09 372, DE 43 24 219 beschriebenen wirksamen Agenzien. Auch Natriumhydrogencarbonat ist vorteilhaft zu verwenden.

Die Menge der Desodorantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.%, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

5

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, UV-Filter, Antioxidantien, wasserlösliche Vitamine, Mineralstoffe, suspendierte Festkörperpartikel, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren oder Silikonderivate.

10

15

Die Herstellung der erfindungsgemäß transparenten geförmigen Zubereitung erfolgt vorteilhaft durch Lösen der  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren in Wasser. Parallel wird der AT-Wirkstoffe, insbesondere das aktivierte Aluminiumchlorohydrate, in Wasser gelöst. Anschließend werden beide Phasen vereint und 1h gerührt.

20

Zur Applikation der Zubereitung lassen sich herkömmliche Packmittel für Deodorantien und/oder Antitranspirantien verwenden, z. B. Stiftdispenser, Geldispenser, Tuben und Roller.

25

Die folgenden Angaben sind in Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtmasse der Zubereitung.

Beispiele	1	2	3
aktiviertes Aluminium Chlorohydrat	5	10	10
Mandelsäure	1,4	1,8	2
Natriumcitrat	-	-	1
Wasser	93,6	88,2	87
Summe	100	100	100

Beispiele	4	5	6
Glyceryl Isostearate	2,6	2,5	2,5
Isoceteth-20	5	5	5
PEG-150 Distearat	1	1,5	0,7
Dicaprylyl Ether	5	5	5
Mandelic Acid	1,5	1,5	2
aktiviertes            Aluminum Chlorohydrate	10	10	10
Perfuum	1	1	1
Butylene Glycol	3	-	3
Methylparaben	0,2	0,2	-
Wasser	70,7	73,3	70,8
Summe	100	100	100

## Patentansprüche

1. Kosmetische Formulierung umfassend mindestens eine antitranspirant wirksame  
aktivierte Aluminiumverbindung, mindestens eine  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure und  
5 Wasser.
2. Formulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als  
Hydroxycarbonsäure Mandelsäure gewählt wird.
3. Formulierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der  
Antitranspirant-Wirkstoff aus der Gruppe der aktivierten Aluminium-Salze, bevorzugt  
10 aktiviertes Aluminium-Chlorohydrat, gewählt wird.
4. Formulierung nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,  
dass das Verhältnis Antitranspirant-Wirkstoff zu  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure im Bereich  
15:1 bis 1:1, bevorzugt 12:1 bis 2:1, insbesondere 10 : 1 bis 2:1, gewählt wird.
5. Formulierung nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,  
15 dass der Antitranspirant-Wirkstoff in einer Menge von 1 bis 35 Gew.%,  
vorzugsweise von 1 bis 25 Gew. %, besonders bevorzugt von 1 bis 20 Gew.%  
bezogen auf die Gesamtmasse der Formulierung, eingesetzt wird.
6. Formulierung nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,  
dass die Hydroxycarbonssäure, insbesondere Mandelsäure, in einer Menge von 0,1  
20 bis 10 Gew.%, vorzugsweise von 0,1 bis 8 Gew.% bezogen auf die Gesamtmasse  
der Formulierung, eingesetzt wird.
7. Formulierung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  
es eine O/W-Mikroemulsion ist.
8. Formulierung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es ein  
25 Mikroemulsionsgel ist.
9. Kosmetische Formulierung nach Anspruch 8 auf Basis von Mikroemulsionsgelen,  
a) beruhend auf Mikroemulsionen vom Typ Öl-in-Wasser, welche umfassen
  - eine Ölphase, welche im wesentlichen aus schwerflüchtigen Bestandteilen zu-
  - sammengesetzt ist, und eine Wasserphase
  - 30 - enthaltend:
  - einen oder mehrere polyethoxylierte O/W-Emulgatoren und/oder
  - einen oder mehrere polypropoxylierte O/W-Emulgatoren und/oder

- einen oder mehrere polyethoxylierte und polypropoxylierte O/W-Emulgatoren,
  - gegebenenfalls ferner enthaltend einen oder mehrere W/O-Emulgatoren
  - einen Emulgatorgehalt kleiner als 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion, aufweisend,
- 5       - erhältlich auf die Weise, daß ein Gemisch aus den Grundkomponenten, umfassend Wasserphase, Ölphase, einen oder mehrere der erfindungsgemäßen O/W-Emulgatoren, gewünschtenfalls einen oder mehrere W/O-Emulgatoren, sowie gewünschtenfalls weitere Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe auf eine Temperatur innerhalb oder oberhalb des Phaseninversionstemperaturbereiches bringt, und hernach auf Raumtemperatur abkühlt
- 10       (b) bei welcher die Tröpfchen der diskontinuierlichen Ölphase durch eine oder mehrere Vernetzersubstanzen miteinander verbunden sind, deren Moleküle sich durch mindestens einen hydrophilen Bereich auszeichnen, welcher eine Ausdehnung aufweist, die geeignet ist, den Abstand der Mikroemulsionströpfchen untereinander zu überbrücken, und durch mindestens einen hydrophoben Bereich, welcher mit den Mikroemulsionströpfchen in hydrophobe Wechselwirkung zu treten vermag.
- 15       10. Formulierung nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung eine definierte Fließgrenze aufweist.
- 20       11. Formulierung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung eine definierte Fließgrenze von 40 bis 120 Pa (mittels Schubspannungszeitrampe (40 Pa/min; 25°C)) aufweist.
12. Verwendung einer kosmetischen Formulierung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche zur Auftragung auf die menschliche Haut.
- 25       13. Verwendung einer kosmetischen Formulierung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 12 als Antitranspirant.
14. Verwendung einer Formulierung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung eines transparenten Antitranspirant-Hydrogels.
- 30       15. Verwendung der Kombination  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäure und antitranspirant wirksame aktivierte Aluminiumverbindung zur Herstellung einer wässrigen Antitranspirantzubereitung.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/051894

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/32 A61K7/34 A61K7/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94/12115 A (BUCHANAN, INC. (US)) 9 June 1994 (1994-06-09)  page 5, line 1 - line 9 page 7, line 13 - page 8, line 17 example 3	1,3-6, 10,12, 13,15
X	US 6 042 816 A (SHEN ET AL) 28 March 2000 (2000-03-28) column 3, line 61 - column 4, line 25 column 5, line 55 - column 6, line 20 column 6, line 54 - line 57 table 2B	1,3-6, 10,12-15
A	DE 199 62 881 A1 (HENKEL KGAA (DE)) 28 June 2001 (2001-06-28) page 4, line 56 - page 5, line 11 examples 5,14,15	1-15
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 August 2005

Date of mailing of the international search report

29/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Diebold, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2005/051894

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/06777 A (THE MENNEN COMPANY (US)) 27 February 1997 (1997-02-27) page 20, line 32 - page 22, line 15 examples 1-13	1-15
A	DE 102 37 054 A1 (BEIERSDORF AG (DE)) 26 February 2004 (2004-02-26) the whole document	1-15

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/051894

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9412115	A	09-06-1994	WO 9412115 A1	09-06-1994
US 6042816	A	28-03-2000	AU 760706 B2	22-05-2003
			AU 5339599 A	14-03-2000
			BR 9912658 A	02-05-2001
			CA 2336845 A1	02-03-2000
			EP 1104282 A2	06-06-2001
			JP 2002523341 T	30-07-2002
			WO 0010512 A2	02-03-2000
			US 6245325 B1	12-06-2001
DE 19962881	A1	28-06-2001	AT 272385 T	15-08-2004
			AU 3012901 A	09-07-2001
			DE 50007327 D1	09-09-2004
			WO 0147488 A2	05-07-2001
			EP 1244423 A2	02-10-2002
			ES 2225298 T3	16-03-2005
WO 9706777	A	27-02-1997	AT 238762 T	15-05-2003
			AU 711443 B2	14-10-1999
			AU 6718296 A	12-03-1997
			BR 9610156 A	05-10-1999
			CA 2229742 A1	27-02-1997
			DE 69627866 D1	05-06-2003
			DE 69627866 T2	06-05-2004
			EP 0845977 A1	10-06-1998
			ES 2199295 T3	16-02-2004
			NZ 315470 A	28-02-2000
			NZ 501151 A	25-08-2000
			WO 9706777 A1	27-02-1997
			US 6007799 A	28-12-1999
			ZA 9606814 A	12-02-1998
DE 10237054	A1	26-02-2004	EP 1393712 A2	03-03-2004

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 A61K7/32 A61K7/34 A61K7/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 94/12115 A (BUCHANAN, INC. (US)) 9. Juni 1994 (1994-06-09)  Seite 5, Zeile 1 - Zeile 9 Seite 7, Zeile 13 - Seite 8, Zeile 17 Beispiel 3	1,3-6, 10,12, 13,15
X	US 6 042 816 A (SHEN ET AL.) 28. März 2000 (2000-03-28) Spalte 3, Zeile 61 - Spalte 4, Zeile 25 Spalte 5, Zeile 55 - Spalte 6, Zeile 20 Spalte 6, Zeile 54 - Zeile 57 Tabelle 2B	1,3-6, 10,12-15
A	DE 199 62 881 A1 (HENKEL KGAA (DE)) 28. Juni 2001 (2001-06-28) Seite 4, Zeile 56 - Seite 5, Zeile 11 Beispiele 5,14,15	1-15
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. August 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/08/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Diebold, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	WO 97/06777 A (THE MENNEN COMPANY (US)) 27. Februar 1997 (1997-02-27) Seite 20, Zeile 32 - Seite 22, Zeile 15 Beispiele 1-13	1-15
A	DE 102 37 054 A1 (BEIERSDORF AG (DE)) 26. Februar 2004 (2004-02-26) das ganze Dokument	1-15

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/051894

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9412115	A	09-06-1994	WO 9412115 A1	09-06-1994
US 6042816	A	28-03-2000	AU 760706 B2	22-05-2003
			AU 5339599 A	14-03-2000
			BR 9912658 A	02-05-2001
			CA 2336845 A1	02-03-2000
			EP 1104282 A2	06-06-2001
			JP 2002523341 T	30-07-2002
			WO 0010512 A2	02-03-2000
			US 6245325 B1	12-06-2001
DE 19962881	A1	28-06-2001	AT 272385 T	15-08-2004
			AU 3012901 A	09-07-2001
			DE 50007327 D1	09-09-2004
			WO 0147488 A2	05-07-2001
			EP 1244423 A2	02-10-2002
			ES 2225298 T3	16-03-2005
WO 9706777	A	27-02-1997	AT 238762 T	15-05-2003
			AU 711443 B2	14-10-1999
			AU 6718296 A	12-03-1997
			BR 9610156 A	05-10-1999
			CA 2229742 A1	27-02-1997
			DE 69627866 D1	05-06-2003
			DE 69627866 T2	06-05-2004
			EP 0845977 A1	10-06-1998
			ES 2199295 T3	16-02-2004
			NZ 315470 A	28-02-2000
			NZ 501151 A	25-08-2000
			WO 9706777 A1	27-02-1997
			US 6007799 A	28-12-1999
			ZA 9606814 A	12-02-1998
DE 10237054	A1	26-02-2004	EP 1393712 A2	03-03-2004

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**